

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 55-043101

(43) Date of publication of application : 26.03.1980

(51) Int.Cl.

C09K 11/46
// H01J 17/20
H01J 17/48
H01J 61/42

(21) Application number : 53-064810

(71) Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22) Date of filing : 30.05.1978

(72) Inventor : HASE TAKASHI

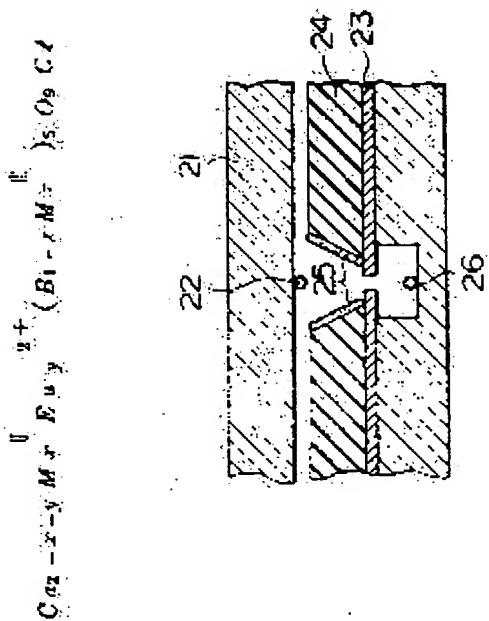
KAGAMI AKIYUKI

(54) GAS DISCHARGE EMISSION ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: A gas discharge emission element capable of emitting blue light with a high emission efficiency, comprising a gas having a discharge spectrum in a specific wavelength region, a chloroborate fluorescent substance, and discharge electrodes in a container.

CONSTITUTION: A gas discharge emission element comprising (A) an individual gas, e.g. argon, krypton, or xenon, having a discharge radiation spectrum in a wavelength region shorter than 200nm, or their mixture, (B) the chloroborate fluorescent substance 25 of the formula (MII is an element selected from Be, Mg, Zn, Sn and Pb; MIII is an element selected from Al, Ga, In, Tl, and Bi; $0 \leq X \leq 0.7$; $0.001 \leq Y \leq 0.5$; $0 \leq Z \leq 0.3$), and (C) the discharge electrodes of the anode 22 and the cathode 23 in a container. The fluorescent substance 25 is excited and made to emit light by ultraviolet light generated through glow discharge produced with a d.c. voltage applied across the anode 22 and cathode 23.



⑪ 公開特許公報 (A)

昭55—43101

⑫ Int. Cl.³
 C 09 K 11/46
 // H 01 J 17/20
 17/48
 61/42

識別記号

府内整理番号
 7003—4H
 7520—5C
 7520—5C
 6722—5C

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月26日
 発明の数 1
 審査請求 有

(全 9 頁)

④ 気体放電発光素子

⑤ 特願 昭53—64810
 ⑥ 出願 昭53(1978)5月30日
 ⑦ 発明者 長谷堯
 海老名市中野579

⑧ 発明者 鏡味昭行

神奈川県中郡二宮町川向85--5

⑨ 出願人 化成オプトニクス株式会社
 東京都港区浜松町2丁目7番18
 号
 ⑩ 代理人 弁理士 柳田征史 外1名

明細書

1 発明の名称 気体放電発光素子

2 特許請求の範囲

(1) 200nmより短かい波長領域に放電放射スペクトルを有するガスと、組成式が
 $C_{x_2-z-y}M_xE_y^{z+}(B_{1-z}M_z)^yO_9Cl$
 (但し、Mはベリリウム、マグネシウム、亜鉛、錫および鉛のうちの少なくとも1つ、M^{z+}はアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびビスマスのうちの少なくとも1つであり、x、yおよびzはそれぞれ0≤x≤0.7、0.001≤y≤0.5および0≤z≤0.3なる条件を満たす数である。)

で表わされるクロロ硼酸塩系螢光体と、放電電極とを容器に封入してなる気体放電発光素子。

(2) 前記組成式のxおよびyがそれぞれ0.01≤x≤0.5および0.005≤y≤0.3なる条件を満たす数であることを特徴とする特許

請求の範囲第1項記載の気体放電発光素子。

- (3) 前記組成式のyおよびzがそれぞれ0.005≤y≤0.3および0.01≤z≤0.2なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の気体放電発光素子。
- (4) 前記ガスが単体ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項または第3項記載の気体放電発光素子。
- (5) 前記単体ガスがアルゴンであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の気体放電発光素子。
- (6) 前記単体ガスがクリプトンであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の気体放電発光素子。
- (7) 前記単体ガスがキセノンであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の気体放電発光素子。
- (8) 前記ガスが混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項または第3項記載の気体放電発光素子。

(9) 前記混合ガスがヘリウム-キセノン混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の気体放電発光素子。

(10) 前記混合ガスがネオン-キセノン混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の気体放電発光素子。

(11) 前記混合ガスがアルゴン-キセノン混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の気体放電発光素子。

(12) 前記混合ガスがヘリウム-クリプトン混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の気体放電発光素子。

(3)

～数 10 Torr のかなり高い圧力を必要とするため、例えば 15°C では 10^{-8} Torr 以下、 40°C でも 10^{-2} Torr 以下の飽和蒸気圧しかもち得ない水銀とアルゴンガスの混合気体を用いても、水銀気体原子の含有比がきわめて低く、その放射は有效地に利用し得ない。この放射を有效地に利用するためには、放電発光素子をヒーター等で加熱し、水銀の蒸気圧を増加させる必要があるが、加熱のための電力を要するし、例えば大画面の画像表示パネルではヒートパネルになつてしまふ等あまり実用的でない。また環境保全の面からも多量に水銀を用いる事は好ましくない。したがつて通常このような放電発光素子には常温で数 10 Torr ～数 100 Torr の圧力が容易に得られる希ガスおよび水素、窒素あるいはこれらの適当な混合ガスを封入し、その放電放射を利用する場合が多くた。前記単体あるいは混合ガス中での放電によつて放射される紫外線は 200 nm より短かい波長領域のいわゆる真空紫外

3 発明の詳細な説明

本発明は例えれば豆ランプ状の小型光源、マトリックス型あるいはセグメント型による文字、図形を含む画像の表示パネル等に使用される気体放電発光素子、さらに詳しくは気体放電によつて放射される 200 nm より短かい波長領域の真空紫外線を主たる励起源として螢光体を励起して青色に発光する気体放電発光素子に関するものである。

従来、気体放電によつて放射される紫外線により螢光体を励起して発光させる光源としては螢光灯がよく知られている。これは水銀蒸気の放電によつて 253.7 nm の紫外線が主として放射され、この紫外線が螢光体を励起して発光せるものである。しかし豆ランプ状の小型光源や画像表示パネルでは、本来個々の放電発光素子が小さいことに特徴があるため、放電間隙が $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$ 程度以下に制限される。この場合、放電物理において周知のパッセンの法則により封入ガスの圧力は数 10

(4)

領域に強い放射スペクトルを有する場合が多い。

従来 200 nm 以下の紫外線励起下で青色の発光を示し、画像表示パネル等の気体放電発光素子に用いられる螢光体としてはタンクステン酸カルシウム螢光体(CaWO_4)、セリウム付活珪酸イットリウム螢光体($\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$)、ユーロピウム付活アルミニ酸バリウム螢光体($\text{BaAl}_2\text{O}_10:\text{Eu}$)などがよく知られている。本発明者等はこれららの螢光体とは別の、 200 nm 以下の紫外線励起下で高輝度の青色発光を示す螢光体を得るために種々の実験を行なつてきた。その結果、2価のユーロピウムを付活剤としたクロロ硼酸塩系螢光体が良い発光特性を示すことを見出した。この螢光体は放射効率[発光強度(ワット)/励起強度(ワット)]が 200 nm 以下でかなり大きく、この螢光体を用いた気体放電発光素子は総合効率もよい。

本発明は 200 nm 以下の真空紫外領域での

(5)

-2-

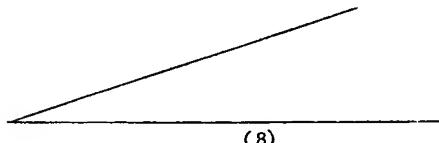
(6)

放射効率を高めることができる。

上記組成式で表わされる2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩螢光体 $[(Ca, Eu^{2+})_2 B_5 O_9 Cl]$ が通常の長波長紫外線励起下で高効率の発光を示すことは知られていたが[Journal of Inorganic nuclear Chemistry (1970) vol.32 1089 ~ 1095]、この螢光体を含む2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体が上記組成式の範囲にある時、真空紫外線励起下における放射効率が高く、色純度の良い青色発光を示すことは本発明等によつてはじめて見出されたものであり、本発明はこの知見に基づいてなされたものである。

以下本発明を更に詳しく説明する。

まず、気体中のグロー放電によつて放射される真空紫外線の中でとくに放射強度が高いとされている放射の波長を第1表に示す。



(8)

第 1 表

ガス	紫外領域の強い放射の波長(nm)	
水素	121.6	161.6
	160中心に多数ライン	
ヘリウム	58.4	59.2
	58~110連続	
窒素	100~150多数ライン	
ネオン	73.6	74.3
	74~100連続	
アルゴン	104.8	106.7
	105~155連続	
クリプトン	116.5	123.6
	125~180連続	
キセノン	129.6	147.0
	148~200連続	

これに対して本発明の気体放電発光素子に用いられる2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体の励起スペクトルを第1図に例示する。第1図はその組成が $Ca_{1.93} Eu^{2+}_{0.07} B_5 O_9 Cl$ で表わされるユーロピウム付活カルシウム・クロロ硼酸塩螢光体の励起スペクトルであるが、先に示した組成式のカルシウム(Ca)の一部を他の元素(M^{II})で置換した螢光体、即

素の一部を他の金属(M^{II})で置換した螢光体、また x 、 y および z が変化した螢光体も第1図とほぼ同様の励起スペクトルを示す。励起スペクトルは真空紫外線分光器により測定したもので、縦軸の相対発光強度はサリチル酸ソーダ粉末の発光強度との比を示したものである。第1図から明らかのように2価のユーロピウムで付活したクロロ硼酸塩系螢光体の励起特性は、220~300nmの紫外領域での励起効率もすぐれているが、200nm以下の真空紫外領域、特に100~165nm付近にかけて顕著に優れていることがわかる。

第1表と第1図から、特に水素、窒素、アルゴン、クリプトン、キセノンそれぞれの単体ガスのグロー放電による放射と2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体の組合せが好適であるのがわかる。実際に気体放電発光素子に使用する封入ガスは、単体ガスでも良いが、放電開始電圧、放電の安定性、紫外線放射の効率などから混合ガスを用いるこ

とが多い。下記第2表は2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体に好適な混合ガスを紫外線放射に主として寄与するガス別に例示したものである。第2表には主として2種類のガスの混合を例示したが、さらに200nmよりも短かい波長の紫外線を有効に放射する3種類あるいはそれ以上のガスの組合せを使うことができることは言うまでもない。

第2表

紫外線放射に主として寄与するガス	混合ガス
アルゴン	ヘリウム+アルゴン ヘリウム+クリプトン ネオン+クリプトン アルゴン+クリプトン ヘリウム+アルゴン+クリプトン ヘリウム+キセノン ネオン+キセノン アルゴン+キセノン ヘリウム+アルゴン+キセノン
水 素	アルゴン+水素 ネオン+水素
窒 素	ヘリウム+窒素 アルゴン+窒素

(11)

場合の放射効率の比較測定結果を示す。実験に用いた気体放電素子は第2図のような構造で、上記螢光体25を中間シート24のセル壁にそれぞれ塗布し、セル空間にヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、水素、窒素等の気体を所定の全圧力、圧力比で封入する。陽極22と陰極23との間に直流電圧を印加し、生ずるグロー放電により発生する紫外線で螢光体25を励起、発光せしめ、この発光を前面ガラス21に近接して置かれた測光系(図示せず)により測光する。この場合、あらかじめ補助陽極26と、陰極23間に直流電圧を印加し、補助放電を生じさせておいても良い。測光データは測光系に組込んだ分光器によつて測定した発光スペクトルと測光系の分光感度特性により放射パワーに換算し、これを印加した通気入力で除して放射効率を求める。測定は第2図のような気体放電発光素子を9個含むパネルを試作し、気体組成、圧力を全く同じ条件とし、螢光体

上記第2表中でもとくに100nmないし165nmの範囲の紫外線を有効に放射するヘリウム-キセノン混合ガス、ネオン-キセノン混合ガス、アルゴン-キセノン混合ガスあるいはヘリウム-クリプトン混合ガスと2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体とを組合わせてなる本発明の気体放電素子は、とくに放射効率が高い。

下記第3表はヘリウム-キセノン(2%)混合ガス(主波長はキセノンの共鳴線147nm)を封入した気体放電セルに、従来公知の青色に発光する $Y_2SiO_5:Ce$ 螢光体と、その組成式がそれぞれ $Ca_{1.93}Eu_{0.07}B_5O_9Cl$ 、 $Ca_{1.78}Eu_{0.07}^{2+}B_5O_9Cl$ 、 $Ca_{1.78}Mg_{0.15}Eu_{0.07}B_5O_9Cl$ 、 $Ca_{1.78}Zn_{0.15}Eu_{0.07}^{2+}B_5O_9Cl$ 、 $Ca_{1.78}Sn_{0.15}Eu_{0.07}^{2+}B_5O_9Cl$ および $Ca_{1.78}Pb_{0.05}Eu_{0.07}^{2+}O_9Cl$ 、 $Ca_{1.97}Eu_{0.07}^{2+}B_4O_9Ga_{0.05}O_9Cl$ 、 $Ca_{1.97}Eu_{0.07}^{2+}B_4O_9Al_{0.25}O_9Cl$ 、 $Ca_{1.97}Eu_{0.07}^{2+}B_{4.75}Tl_{0.25}O_9Cl$ 、 $Ca_{1.97}Eu_{0.07}^{2+}B_{4.75}Bi_{0.25}O_9Cl$ で表わされる2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体を組合せた

(12)

試料を塗布した発光素子の陽極、陰極間に次々に電圧を印加して行なつた。

第3表

螢光体	相対発光効率
$Y_2SiO_5:Ce$	1.00
$Ca_{1.93}Eu_{0.07}B_5O_9Cl$	0.93
$Ca_{1.78}Eu_{0.07}^{2+}B_5O_9Cl$	1.77
$Ca_{1.78}Mg_{0.15}Eu_{0.07}^{2+}B_5O_9Cl$	1.69
$Ca_{1.78}Sn_{0.15}Eu_{0.07}^{2+}B_5O_9Cl$	1.58
$Ca_{1.78}Pb_{0.05}Eu_{0.07}^{2+}B_5O_9Cl$	1.22
$Ca_{1.93}Eu_{0.07}^{2+}B_{4.75}Ga_{0.05}O_9Cl$	1.40
$Ca_{1.93}Eu_{0.07}^{2+}B_{4.75}Al_{0.25}O_9Cl$	1.21
$Ca_{1.93}Eu_{0.07}^{2+}B_{4.75}In_{0.05}O_9Cl$	1.23
$Ca_{1.93}Eu_{0.07}^{2+}B_{4.75}Tl_{0.25}O_9Cl$	1.40
$Ca_{1.93}Eu_{0.07}^{2+}B_{4.75}Bi_{0.05}O_9Cl$	1.21

(13)

-4-

(14)

第3図は2価のユーロピウム付活カルシウム・ペリリウム、クロロ硼酸塩螢光体($Ca_{1.78}Be_{0.15}Eu^{2+}_{y}B_5O_9Cl$)を使用した本発明の気体放電発光素子の発光スペクトルであり、また第4図は同じ螢光体を使用した本発明の気体放電発光素子の発光色度をCIE色度座標上にプロットしたものである。第3図および第4図から明らかのように本発明の気体放電発光素子は色純度の良い青色発光を示す。なお、本発明の気体放電発光素子の発光スペクトルは、使用する螢光体の組成が前述の組成式で表わされる範囲内で変化してもほとんど変わらない。

つぎに本発明に用いられる2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体の螢光体組成と気体放電発光素子の放射効率との関係について述べる。螢光体の母体構成成分の一つであるカルシウムを置換するペリリウム、マグネシウム、亜鉛、錫および鉛のうちの少なくとも1つ(M^{II})の置換量(x 値)、同じく母

(15)

よつて特に放射効率の高い気体放電発光素子が得られ、 $Y_2SiO_5:Ce$ 螢光体を用いた従来公知の青色発光気体放電発光素子よりも高い放射効率を示す(第3表参照)。

上述から明らかのように本発明の気体放電発光素子に用いられ、その組成式が $Ca_{2-x-y}Mx^{2+}Eu^{2+}_y(B_{1-z}Mz^{2+})_{z}O_9Cl$ で表わされる2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩螢光体において x 値、 y 値および z 値の範囲はそれぞれ $0 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.5$ および $0 \leq z \leq 0.3$ である。より好ましい x 値、 y 値および z 値の範囲はそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.3$ および $0.01 \leq z \leq 0.2$ である。

以上述べた封入ガスと2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体との組合せによる気体放電発光素子を実現するものとしては、例えば第5図にその構造が示されている二極放電管形式の豆ランプ状の小型光源や、第6図および第7図にその構造が示されている発

(17)

-5-

特開昭55-43101(5)
体構成成分の一つである硼素を置換するアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびビスマスのうちの少なくとも1つ(M^{III})の置換量(x 値)およびユーロピウム付活量(y 値)がそれぞれ $0 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ および $0.001 \leq y \leq 0.5$ の範囲にあるとき、気体放電発光素子は高い放射効率を示す。 x 値、 z 値および y 値が上記範囲外にある場合、放射効率は低くなり好ましくない。より好ましい x 値、 z 値および y 値範囲はそれぞれ、 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.2$ および $0.005 \leq y \leq 0.3$ であつて2価のユーロピウム付活カルシウムクロロ硼酸塩($Ca_2Eu^{2+}B_5O_9Cl$)螢光体のカルシウムの一部をペリリウム、マグネシウム、亜鉛、錫および鉛の中の少なくとも1つで置換したクロロ硼酸塩螢光体および $Ca_2Eu^{2+}B_5O_9Cl$ の硼素の一部をアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムおよびビスマスの中の少なくとも1つで置換したクロロ硼酸塩螢光体を使用することに

(16)

光素子をマトリックス状に多段並べた平板構成形式の気体放電表示パネルあるいは図示していないが周知のセグメント型文字、数字表示用の平板構成形式の気体放電表示パネルなどがある。第5図は市販されている螢光放電ランプの一例の構造を示すものであり、外囲器54の内面に螢光体51が塗布されている。中央の2本の線状電極52、53間に電圧を印加することによつて放電し、その放電で生ずる紫外線が螢光体51を励起し、発光せしめる。

第6図はオーエンス・イリノイ社で開発された気体放電表示パネルの構造を示すものである。誘電体層61に被覆されたマトリックス状電極線62、63間に交流電圧を印加し、両電極交叉部の空間に生ずる放電による紫外線放射により、両電極交叉部付近の誘電体層上に塗布された螢光体64を励起発光させる。65および66は基板である。

第7図はパローズ社で開発された気体放電

(18)

表示パネルの構造を示すもので、陽極72とこれに交叉する陰極73との間に直流電圧を印加する事により放電し、生ずる紫外線によつて中間シート74のセル壁に塗布された蛍光体75を励起発光させる。71および77はそれぞれ前面ガラス板および背面ガラス板76は補助電極である。なお、これらの表示素子および装置は、いずれも一般によく知られている例であるが、本発明は放電素子の構造、蛍光体の塗布場所については上記各例に限定されるものではない。

本発明は特定の蛍光体が200nmよりも短い波長の紫外線に効率よく励起されることを新たに見出したことに基き、高い放射効率で青色発光する気体放電発光素子を提案するものである。

本発明による気体放電発光素子において、グロー放電自体の可視発光も強い場合、その発光と本発明に用いられる蛍光体による青色発光との加法混色により色相および彩度を変

えること、また本発明に用いられる蛍光体を他の発光色を示す蛍光体と混合して用いることにより、加法混色によつて広範囲に色相および深度を変えること等の操作に供し得ることはもちろんである。

本発明を実施することによつて、放射効率が高くかつ色純度の良好な青色光源を容易に表現できる。特にカラー画像あるいは文字、図形等を表示する気体放電表示パネルなどの発光素子として、放射効率が高い青色原色の表示ができる等本発明の工業上の応用面は広い。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の気体放電発光素子に用いられた2種のユーロビウム付活クロロ硼酸塩蛍光体の励起スペクトルである。

第2図は本発明の実験に用いた気体放電発光素子の構造を示す一部拡大断面図である。

21…前面ガラス板、 22…陽極、
23…陰極、 24…中間シート、

(20)

25…蛍光体、 26…補助陽極、
第3図は本発明の気体放電発光素子の発光スペクトルである。

第4図は本発明の気体放電発光素子の発光色度をCIE色度座標上に示すものである。

第5図は二極放電管形式の豆ランプ状小型光源の構造を示す縦断面図である。

51…蛍光体、 52、 53…線状電極、
54…外囲器、

第6図、第7図は従来公知の気体放電表示パネルの発光素子の構造を示す一部拡大断面図である。

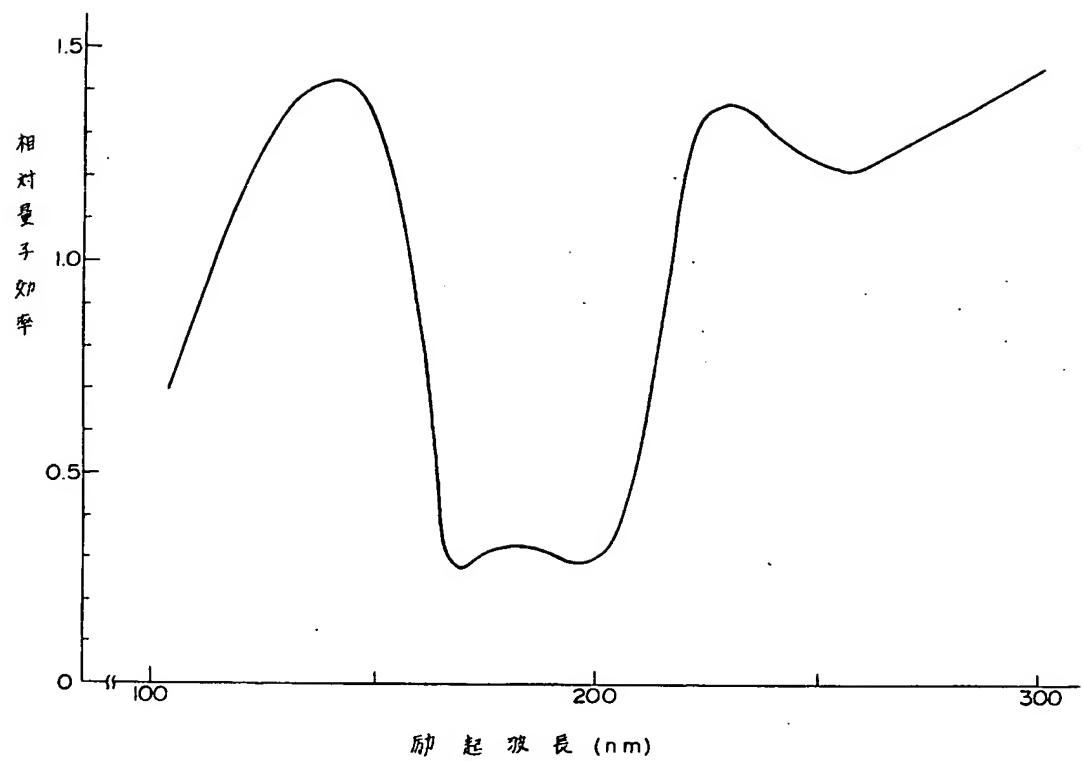
61…誘電体層、
62、 63…マトリックス状電極線、
64…蛍光体、 65、 66…基板、
71…前面ガラス板、 72…陽極、
73…陰極、 74…中間シート、
75…蛍光体、 76…補助電極、
77…背面ガラス板。

特許出願人 大日本塗料株式会社
代理人弁理士 鈴田征史 外1名

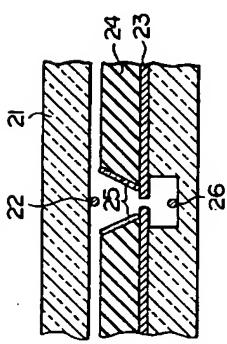
(21)

-6-

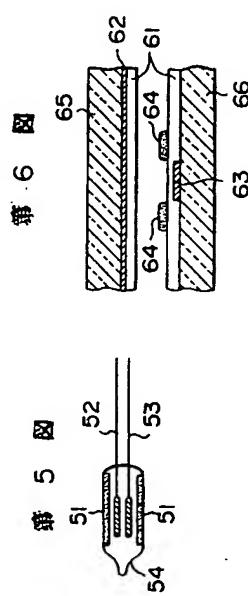
第 1 図



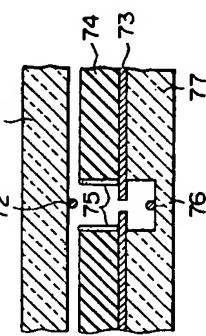
第 2 図



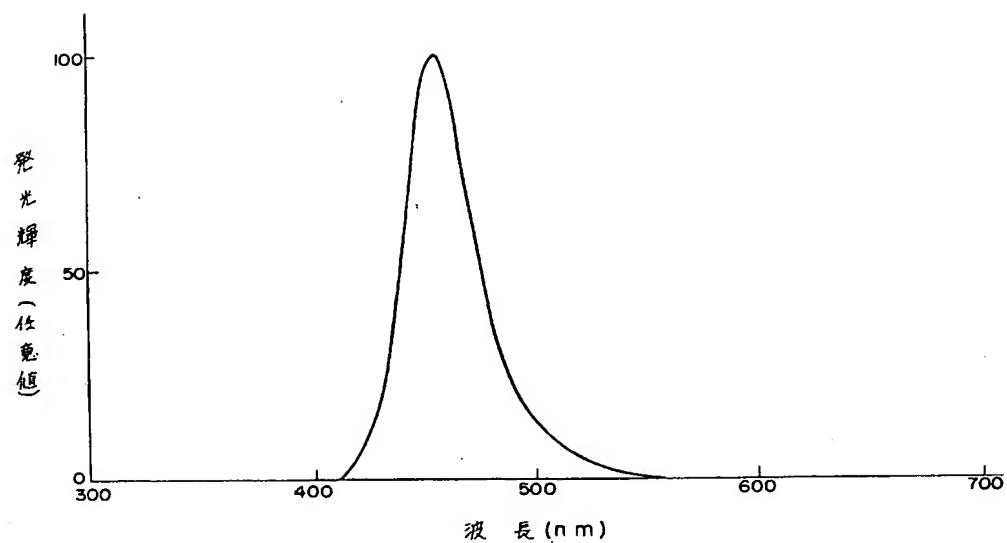
第 6 図



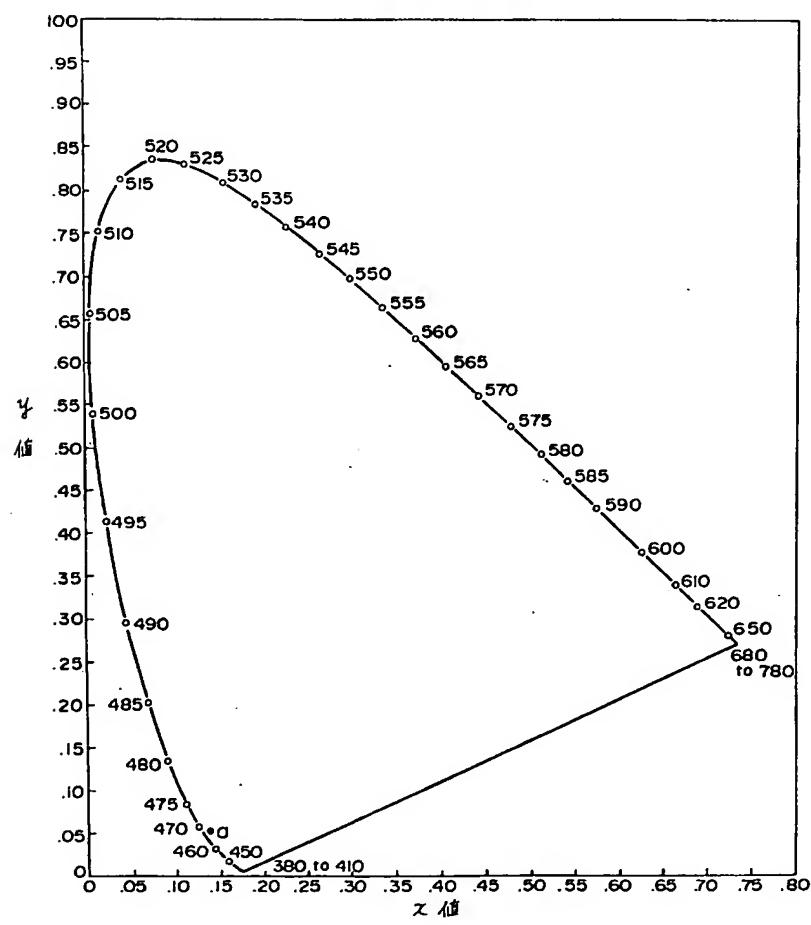
第 7 図



第 3 図



第 4 図



自 発 手 続 補 正 書 適

昭和 53 年 7 月 24 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 53 年 特許願 第 64810 号

2. 発明の名称 気体放電発光素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市此花区西九条6丁目1番12号

名 称 (332) 大日本塗料株式会社

代表者・池田悦治

4. 代 理 人

〒106 東京都港区六本木 5-2-1

ほうらいやビル 702 号 電話 (479) 23.07
(7318)弁理士 柳 田 征 史 (1名)

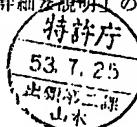
5. 補正命令の日付 なし

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細を説明」の欄

8. 補正の内容

別紙記載の通り



特開 昭55-43101(9)

(1) 明細書第 12 頁第 7 行
「気体発光放電素子」を「気体放電発光素子」と訂正する。

(2) 同第 12 頁第 16 行
「Ca_{1.78}」を「Ca_{1.88}」と訂正する。

(3) 同第 12 頁第 16 行、第 17 行(2箇所)
および第 18 行(2箇所)
「Ca_{1.97}」を「Ca_{1.93}」と訂正する。

(4) 同第 13 頁第 19 行
「気体放電発生素子」を「気体放電発光素子」と訂正する。

(5) 同第 14 頁第 6 行
「BO₉C₆」を「B₅O₉C₆」と訂正する。

(6) 同第 14 頁第 8 行
「Ca_{1.78} B₅O₉C₆」の次の行に
「Ca_{1.78}Zn_{0.15}Eu_{0.07}B₅O₉C₆ 1.60」
を挿入する。